

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-030581

(43)Date of publication of application : 09.02.1988

(51)Int.Cl.

C09J 3/00
// C09J 3/12
C09J 3/14
C09J 5/00

(21)Application number : 61-174859

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1986

(72)Inventor : KURONO TATSUO
TANAKA NAOMITSU
OHASHI NOZOMI

(54) PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE OF ADHESIVE FORCE VANISHING TYPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title pressure-sensitive adhesive which has excellent adhesiveness before hardening and foaming, is easy to peel off after hardening and foaming, and is suitable for use in, e.g., temporary fixing, by incorporating a foaming agent into a pressure-sensitive adhesive which cures by irradiation with light.

CONSTITUTION: A photopolymerizable compound (e.g., trimethylolpropane triacrylate) and a photopolymerization initiator (e.g., isopropylbenzoin ether) are incorporated into a rubber-base or acrylic pressure-sensitive adhesive to give a pressure-sensitive adhesive which cures by irradiation with light. This adhesive is mixed with a foaming agent (e.g., ammonium carbonate) to give an objective pressure-sensitive adhesive whose adhesive power will vanish. An adherend bonded with this adhesive is treated in a prescribed manner and cured by irradiation with light, thus rendering the adhesive nontacky and reducing its adhesive force. Thereafter the adherend is heated to cause foaming in the adhesive layer to thereby give unevennesses thereto, thus reducing an effective adhesion area. As a result, the adherends can be readily peeled off from each other.

⑩ Int. Cl.*	特許記号	庁内整理番号	⑩ 公開 昭63年(1988)2月9日
C 09 J 3/00	J A Q	7102-4J	
C 09 J 3/12	J A U	7102-4J	
3/14	J A T	7102-4J	
5/00	J G Q	8016-4J	審査請求 未請求 発明の枚 1 (全5頁)

⑩ 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

⑩ 特 願 昭61-174629

⑩ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑩ 発 明 者 品 野 隆 夫	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
⑩ 発 明 者 田 中 直 海	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
⑩ 発 明 者 大 橋 隆	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
⑩ 出 願 人 日東電気工業株式会社	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
⑩ 代 理 人 弁護士 藤 本 勉	

明 細 書

1 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

2 特許請求の範囲

1. 発熱材により硬化する感圧性接着剤と、発熱剤との配合物からなる硬化発熱タイプの接着力消失型感圧性接着剤。
2. 発熱硬化型のものである特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
3. 支持シートに層状に付設されて発熱シートの状態にある特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
4. 支持シートが発熱発熱のものである特許請求の範囲第3項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
5. 硬化後かつ発熱前におけるシヤア硬度が90～98度である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
6. 硬化後かつ発熱前における伸び率が13%以下である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

1 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発熱剤との配合物からなり、所定の強度でその接着力が低下しない粘着する粘着シートなどに付設した硬化発熱タイプの接着力消失型感圧性接着剤に関する。

従来の技術及び問題点

従来の、脱止めなどに使われる接着力消失型接着剤は、粘着性を低下せしめて粘着体の剥離を容易とした接着シートにおける感圧性接着剤としては、発熱硬化タイプのもの、熱硬化タイプのもの、発熱タイプのものが知られていた。また、感熱性接着剤を加熱硬化する方式、ガラス転移点以下の温度に加熱する方式も知られていた。

しかしながら、発熱硬化タイプのものにおいては、硬化過程に要する時間が長い上に処理温度の低下度も小さく、剥離容易性に乏しい。

三であった。野外観察タイプのものにあっては、近郊温泉地帯に地点はないが、やはり断崖急斜面に乏しい地点があった。発掘タイプのものにあっては、断崖急斜面に乏しいうえに軟弱地帯の断崖急斜面の割合、断崖急斜面の断崖による軟化で断崖に侵食される二重や露出地の真保善などの地点があった。他方、断崖急化方式、断崖方式にあっては、断崖に侵食する断崖が乏しい地点があった。

似て、船頭前には充分な推進力を有し、船尾
部は推進力の損失性によって測速容易性が良好で、
しかも船尾後長時間の少ない、推進力損失型船尾圧
力計測は知られていなかった。特に、新式セラム
シット（推進器）で形成された船尾、例えセラム
推進シートの切斷チップのように、推進性が良好
な推進体を目標にあるいはその自重のみで陸上を
歩行する際に測速容易性の優れた推進力損失型船
尾圧力計測は知られていなかった。

問題点を解決するための手段

本発明者らは上記した問題点に鑑み、後述性が
良好な溶媒の組合にも数例観察性を示し、結

炭酸水素ナトリウムの過剰投与による低炭酸血症を予防するために炭酸水素ナトリウムの投与量を減らすことにより、低炭酸血症を改善し、呼吸器系に負担をかけることなく、高炭酸血症の無効低下を防ぐことが期待される。また、高炭酸血症の改善が呼吸器系に負担をかけることなく、高炭酸血症の無効低下を防ぐことが期待される。また、高炭酸血症の改善が呼吸器系に負担をかけることなく、高炭酸血症の無効低下を防ぐことが期待される。

すなわち、本発明は先照射により硬化する陽性光重合剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着剤損失型型紙接着剤を提供するものである。

作 用

本発明の産物力損失型高圧は、従来所は、炭化によつてノック化で燃費力が低下し、後述の炭化過程における加熱酸化による炭素力の上昇及び燃焼後の再燃が抑制されると共に、ノック化及び炭化による膨らみ形状化ないし劣質炭素物の減少に伴うそれによる燃費力の低下、さらに場合によっては燃焼過程で発生した炭化ガスの噴射

による銅がし作用などが相乗作用して優れた協調力増強化増進を来す。

幾何四角成型案の例示

本装置の強漏力消失型正圧排水機は、光照射により硬化する巻圧性陰素剤と弱漏剤との配合物からなる硬化強漏タイプのものである。

光照射により硬化する陽性光重合剤としては、公知のものを用いることができる。例えば、ゴム系ないしアクリル系等の陽性光重合剤に光重合性化合物を添加し、分子中に少なくとも2個の光重合性基を有する低分子量化合物を配合してなる組成物などをあげることができる。

より具体的に、例えば天然ゴム、各種の合成
ゴム等からなるゴム系ホリマ、あるいはアクリ
酸ないしメタクリル類等のアルキルエステル系ホ
リマ又はアクリル酸ないしメタクリル酸等のアル
キルエステル約50～89.5重量%とこれと非脂肪族水素
化他の不飽和基は約50～0.5重量%との共重合
化合物からなるアクリル系ホリマなど、その重畳

平均分子量が5000~2000000のものを用いる。ポリマとし、これに必要に応じてポリイソシアナート化合物、アルカルエーテル化合物、アミン化合物等の架橋剤を配合したものなどをあげることができる。なお、架橋剤を用いる場合その配合量はポリマ100重量部あたり約0.1~10重量部が一般である。

見当合致化合物としては、通常その分子量が1000以下のものが適当である。酸化反応による塩性陰イオンを生成し難い構造のためによりは分子量が500以下で分子中に芳香族基または炭素二重結合を含む、酸中2-6個含有するもののが好ましい。好ましい芳香族含窒素化合物の代表例としては、トリメチロールホスフィントリアクリレート、ペンタエリスリトリルトリアクリレート、ペンタエリスリトリールトトラアクリレート、ジペンタエリスリトリールビスドデカシレントリアクリレート、ジペンタエリスリトリールヘキササクリレートなどをあげることができる。その他の芳香族化合物の例としては、1,4-ブタンジオールポリ(アクリ

レート、1、3-ヘキサシオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートと所定のオリゴエステルアクリレートなどをあげることがある。

光重合性化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量としては通常、上記ベースポリマ100重量部あたり1~100重量部が適量である。配合量が過少であると感光性樹脂層の光照射による三次元架橋化が不充分で硬化による接着力の低下が過小であったり、硬化過程に伴う他の樹脂層における架橋が著しく弱くなるため、接着面において剥離が起る原因となることがある。また、配合量が過剰であると感光性樹脂層の可塑性が著しく充分な接着力が得られなくなったり、硬化により硬くなりすぎて脆性が顕著なために好ましくない。

本発明の感光性樹脂層においては、硬化後かつ乾燥前におけるシヤ率度が20~80度、好ましく

は70~90度、伸び率が10%以下となる組成が適当である。

なお、ベースポリマはその分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を有するものであってもよく、この場合には、開示した光重合性化合物を配合しなくても硬化できる程度の硬化剤（接着力の低下）を添加しうるときもある。

光重合開始剤としては、例えばイソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、ペンゾフェノン、ミヒラニルケトン、クロチオキセントン、ドデシルチオキセントン、ジメチルチオキセントン、ジエチルチオキセントン、アセトフェノキシエチルケタール、ペンジルジメチルケタール、α-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシフェニルフェニルプロパンなどをあげることができる。

光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量は上記ベースポリマ100重量部あたり0.1~5重量部が適当である。配合量が過少であると感光性樹脂層の光

照射による三次元架橋化が不充分となり、接着力の低下が過小となって好ましくない。他方、配合量が過剰であると感光性樹脂層が脆くなる場合がある。

なお、本発明においては例えばトリニアルミン、テトラエチルペンタミン、ジメチルアミノエタノールのようなアミン化合物で代表される光重合開始剤を用いてもよい。

本発明においては通常、自然状態下で使用するものであるため、使用時等における硬化の進行を防止する点で紫外線硬化型の組成とすることが好ましいが、これに反するものではない。

本発明において用いられる発泡剤としては、例えば炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、氷水酸化ナトリウム、アジド類などで代表される発泡剤のもの、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ系化合物、トルエンシルホニルヒ

ドラジド、ジフェニルシルホニル-3、3'-ジスルホヒドラジド、4、4'-オキシビス（ペンゼンシルホヒドラジド）、アリルビス（スルホヒドラジド）等のヒドラジン系化合物、オートルイニルシルホニルセミカルバジド、4、4'-オキシビス（ペンゼンシルホニルセミカルバジド）等のセミカルバジド系化合物、5-モルホリル-1、2、3、4-チアトリアゾール系のトリアゾール系化合物、N、N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N、N'-ジメチル-N、N'-ジニトロソテトラフルアミド等のN-ニトロソ系化合物などで代表される有機系のものや、公知のものを用いることができる。なお、発泡剤はマイクロカプセルに封入されたものが感光性樹脂層中への分散性などの点で好ましく用いられる。マイクロカプセル化発泡剤としては、マイクロフェア（F-30、F-50、F-70；商品名、住友化学社製）などの顆粒品をあげることができる。

発泡剤の配合量は、上記したベースポリマ100重量部あたり5~300重量部が1度であるが、付

図のように使用開始時の温度、あるいは使用条件等により発泡特性が比較的大きく異なるので適宜に決定され、これに決定されない。

本発明の発泡力損失型感圧性接着剤の接着力損失促進は、光照射による硬化促進と、発泡処理からなる。使用開始時が加熱発泡型の場合、その発泡処理は加熱処理からなる。硬化促進の開始と発泡処理の開始との時間的前後はいずれが先であってもよいし、発泡処理を同時に開始してもよい。しかし、発泡は接着剤の層における少なくとも一面而層が硬化した後に発泡状態が形成されるように進展することが、両面ガス発泡を接着剤の利がしに有効に作用せしめて接着力損失性を高める点で望ましい。このようにすれば、接着剤をその発泡時に感圧性接着剤層より先に施すことができる場合もある。

本発明の接着力損失型感圧性接着剤は仮止め等の、たゞは接着剤を接着保持してその接着体に特定の処理を施し、処理後は接着体の保持が不強で容易に接着体を離れさせることが望まれる用途に

用している。その例としては、セラミック接着シート（未施接着）、半導体ウエハ等を小片に切断してチャップ化する際の固定用接着シート、パターン形成用マスクングの粘着膜、片面のみに特定の粘着を施す必要のある被粘着物の2枚を重畳させて接着するための用いられる両面接着テープ、チャップ等のユニットを一時的に接続するためのテープなどがあげられる。

本発明の接着力損失型感圧性接着剤の実用点においては、感圧性のものでされるのが通例であるが、その際、上記したように硬化促進の形成は感圧性接着剤層の表面層のみであってもよい。従って、通例の感圧性接着剤層の上に、あるいは発泡剤を含む層を有する感圧性接着剤層の上に本発明の感圧性接着剤の層を被けた方式のものであってもよい。好ましい方式は本発明の感圧性接着剤で接着剤層の全部を構成して発泡ガス等の発泡性物質を感圧性層より取りやすくする方式である。

また、粘着シート等のように支持基材の上に感圧性接着剤層を被けた方式のものであっては、該

基材が光透過性である場合は特別、光透過性でない場合は硬化促進を可能とするための発泡基材を光透過性のものであることが必要である。例示したセラミック接着シート、半導体ウエハ等を小片に切断してチャップ化する際の固定用接着シートを形成する場合にあっては光透過性、強度等の点よりポリエスチレンフィルムやポリプロピレンフィルムなどの比較的高いフィルムが好ましく、その厚さは25～500μmが適当である。

発明の態様

本発明の接着力損失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合体からなる硬化促進タイプのものであるので、硬化促進剤層における接着性に優れると共に、硬化発泡剤層の接着力損失性にも優れており、その接着力損失性は、セラミックコンデンサ形成用の接着剤やセラミック積層シートの切断チャップ全その用途によりあるいは発泡時に前に施すことができる範囲のものである。

実施例

実施例1

アクリル酸ブチル100部（重量部、以下同様）、アクリル酸2部、アクリロニトリル5部からなる共重合体（重量平均分子量約80万）100部、ポリソシアネート系異氰酸剤10部、マイクロフェアー（P-20）60部、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート80部及びγ-ヒドロキシシクロヘキシルアエニルアトーン2部を混合して接着力損失型感圧性接着剤を調製した。

実施例2

発泡剤としてマイクロフェアーP-10を用いたほかは実施例1に準じて接着力損失型感圧性接着剤を調製した。

実施例3

マイクロフェアーP-30を120部を用いたほかは実施例1に準じて接着力損失型感圧性接着剤を調製した。

実施例4

マイクロフェアーP-70を120部を用いたほかは実施例2に準じて接着力損失型感圧性接着剤を調

製した。

比較例1

マイクロフューザー30を用いないほかは実施例1に準じて光硬化タイプの感光性塗布剤を調製した。

比較例2

光重合開始剤のパーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いないほかは実施例1に準じて発熱タイプの感光性塗布剤を調製した。

比較例3

実施例1で用いた両重合剤100部とポリイソシヤネート系柔軟剤10部とからなる塗布剤力損失型の感光性塗布剤を調製した。

評価試験

〔割れ試験〕

実施例及び比較例で得た感光性塗布剤を、乾燥処理した厚さが100 μ mのポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して接着シートを形成した。

次に、合計65部のBaTiO₃とCaTiO₃、15部の

のメチルメタクリレート系両重合剤及び合計20部のトルオールとブタノールの混合物からなり、厚さが0.05mm、大きさ100mm×100mmのセラミックコンデンサ形成用のシートの両面に内面電極を印刷しながらその2枚を、接着シートの感光性塗布剤層の上に重ね置いて圧着した後パターンに切ってチップでポリエステルフィルム部分まで切り取りながら大きさが1.5mm×2.5mm角のチップに切断した。

ついで、ポリエステルフィルム面より高圧水銀ランプにて80mj、160mj又は260mjの光を照射し硬化処理を施した。

続いて、所定厚の角板に漬料させてこれに160℃で1分間、又は150℃で1分間加熱して発熱処理し、この加熱状態でチップが自動的に剥れるかを調べ、チップのすべてが剥れた場合を○、そうでない場合を×として評価した。結果を表に示した。

〔シニア度〕

JIS-K6301のスプリング式硬さ試験(A形)に依り20℃で測定した。試験片は実施例

及び比較例で得た感光性塗布剤を、シリコンで絶縁性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して接着シートを形成し、これより感光性塗布剤層を剥がして12 μ mの厚さになるよう、かつ気泡が入り込まないよう磨き重ねて作製した。なお、硬化処理はポリエステルフィルム面より高圧水銀ランプにて80mj、160mj又は260mjの光を照射することにより行った。結果を表に示した。

〔伸び率〕

実施例及び比較例で得た感光性塗布剤を、シリコンで絶縁性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して接着シートを形成し、ポリエステルフィルム面より高圧水銀ランプにて80mj、160mj又は260mjの光を照射することにより硬化処理し、これより大きさが5mm×30mmのものを切り出してその感光性塗布剤層のみにつき20℃で引張試験(引張速度200mm/分)し、変形するまでの伸びより算出した。結果を表に示した。

			実 施 例				比 較 例			
			1	2	3	4	1	2	3	
割	100℃	80mj	○	×	○	×	×	×	×	
		160mj	○	×	○	×	×	×	×	
		260mj	○	×	○	×	×	×	×	
	150℃	80mj	○	○	○	×	×	×	×	
		160mj	○	○	○	×	×	×	×	
		260mj	○	○	○	×	×	×	×	
シニア度			12	13	16	16	11	16	10	
ア 硬化			80mj	93	36	40	40	35	16	10
固 定 理			160mj	72	75	76	78	73	16	10
変 形 後			260mj	94	94	98	96	95	18	10
伸 び (%)			80mj	7	6	2	2	7	170	680
			160mj	3	5	1	1	5	220	840
			260mj	1	1	0	0	0	190	850
初期弾力率(E/g/mm)			550	380	400	380	440	370	190	

なお、表にはチップに対する感光性塗布剤層の初期弾力率(180度ビール値、引張速度200mm/分)も示した。

4. 図面の簡単な説明

図はマイクロ波の発振特性を示したグラフである。

特許出願人 日立電機工業株式会社
代 理 人 國 本 勉

